

豚肉加工貯藏食品의 Nitrite 殘存量과 脂肪酸敗

— 家內製造한 Dry Sausage와 Dry Ham의 脂肪酸敗 및
貯藏性과 Dry Ham의 嗜好도에 關하여 —

禹順子 · 孟英善

高麗大學校 農科大學 食品工學科

(1982년 8월 2일 수리)

Residual Nitrite and Rancidity of Dry Pork Meat Products

— A Rancidity and Storability of Home-made
Dry Sausage and Dry Ham and Public Taste of Dry Ham —

Soon-Ja Woo and Young-Sun Maeng

Department of Food Technology, Korea University

(Received August 2, 1982)

Abstract

The long-term storability of home-made dry sausage and ham in terms of peroxide value and thiobarbituric acid value, the effects of nitrite and NaCl contents on the deterioration of the products and the public acceptance of dry ham were studied. The results of this study are as follows:

1. Because the storability of the dried meat products is mainly affected by the fat rancidity of the fat content, POV of 10 was assumed the critical point of storability. The sample dry sausage used in this experiment has lost its storability within a ripening period of 5 weeks. And dry ham was lost its peculiar relish within 50 days.
2. The variations of the NaCl contents of the dry products were reflected in the ripening process. The correlation coefficient between the variations of the NaCl contents and the decrease in the weight of the dry ham was 0.85.
3. The survey of public taste for dry ham was conducted on 35 college students, who think it a bit tasteful or tasteless account for 66% of the total and those who think it a simple relish account for 60%, thus indicating that the dry ham still remains far away from the dining table.

序 論

해마다 急增하는 食肉消費에 對備하여 돼지의 年生産量 도 近 10年間 110萬頭에서 284萬頭로 增加⁽¹⁾ 하였으나, 單調로운 調理法이나 養豚 및 屠殺技術의 未開發로 豚肉의 大衆의 嗜好도는 오히려 떨어져지고 牛肉先好意識

은 漸次 더 強化되고 있다.

Dry ham과 dry sausage는 熟成過程을 通해 貯藏性과 消化率 및 蛋白価를 높은 營養食品⁽²⁾으로, 그 主要産地인 서구에서는 高級食品으로 알려져 있으나, 우리 나라에서는 아직 生소하다.

Dry sausage의 貯藏性은 材料의 選擇은 勿論, 製造過程中的의 여러 要因들(즉, 添加物의 種類와 量, 作業

場과 熟成室의 air condition 및 溫度, 微生物의 作用과 pH의 變化, 脂肪性狀과 그 含量, casing 등)과 熟成과 乾燥過程中的 水分活性度의 變化에 따라 달라진다.¹⁴⁾ 西歐에서는 熟練된 技士가 모든 製造工程의 最適條件을 擘수하여 製造한 後 질 포장하여 保管하면 淸연하지 않은 dry sausage는 10°C에서 18個月, 20°C에서 12~15個月間 貯藏할 수 있으며, 무 포장 보관하면 6~9個月에 酸敗된다는 報告가 있다.

肉製品의 變質은 脂肪의 酸敗와 密接한 關係를 나타내며, 肉色素成分인 heme은 酸敗를 促進하므로 肉組織 脂肪의 酸敗가 脂肪組織의 酸敗보다 빠르게 나타난다. 그러나 Heme色素가 없는 無脊椎動物肉이나 또는 nitrogen monoxide에 의해 nitrosomyoglobin으로 heme成分이 變形固着된 dry ham이나 dry sausage는 그 脂肪의 酸敗가 遲延되며 加熱된 肉製品보다 그 貯藏性이 높다.

Nitrite와 nitrate는 肉製品의 発色效果는 勿論 독특한 香氣成分의 形成 등으로 製品의 品質을 向上시키며, 特히 塩漬中 腐敗菌 *Clostridium botulinum* 등의 生育을 抑制하여 貯藏性을 높여 주기 때문에 肉加工食品의 필수불가결한 添加物로 알려져 있다. 最近 nitrite의 発癌性物質生成에 對한 위험이 제기됨에 따라 nitrite의 肉加工時 添加여부에 對한 논란이 대두되었다. 그러나, 一般적으로 許容量의 nitrite와 nitrate를 添加하여 正

常的인 工程을 거쳐 充分히 熟成시킨 肉製品에서는 nitrite에 기인하는 発癌性物質, nitrosamine이 거의 검출되지 않는다고 한다. 그러나 熟成過程이 짧거나 加熱工程을 거친 脂肪含量이 높은 肉製品, 例로 bacon에서 상당량 nitrosamine이 검출되고 있다.

따라서, 本實驗은 우리나라의 環境條件下에서 家内製造한 dry sausage와 dry ham의 製造와 貯藏을 通해 많은 研究者들에¹⁵⁾ 依해 이미 알려진 nitrite의 抗酸化 效果를 調査하고, 家内製造가 容易한 dry ham의 大衆의 嗜好度를 簡單한 說問答形式에 依해 調査하였다.

材料 및 方法

試料의 調製

本實驗에 使用된 試料는 Herman Koch rezept¹⁷⁾에 따라 Fig. 1에 圖解한 바와 같이 家内製造하였다. 그 原料組成成分表는 Table 1과 같다. Table 2는 製造된 sausage mixture의 一般成分과 一部 化學的 性質의 分析結果이다.

Nitrite의 定量

Nitrite 含量은 Grau¹⁸⁾의 方法에 따라 試料를 Griess Reagent와 反應시켜 nitrite의 diazo-coupling을 525nm에서 比色定量하였다. 試料溶液과 함께 standard serial solution (0.2~1ppm)의 extinction을 측정하여 每回마

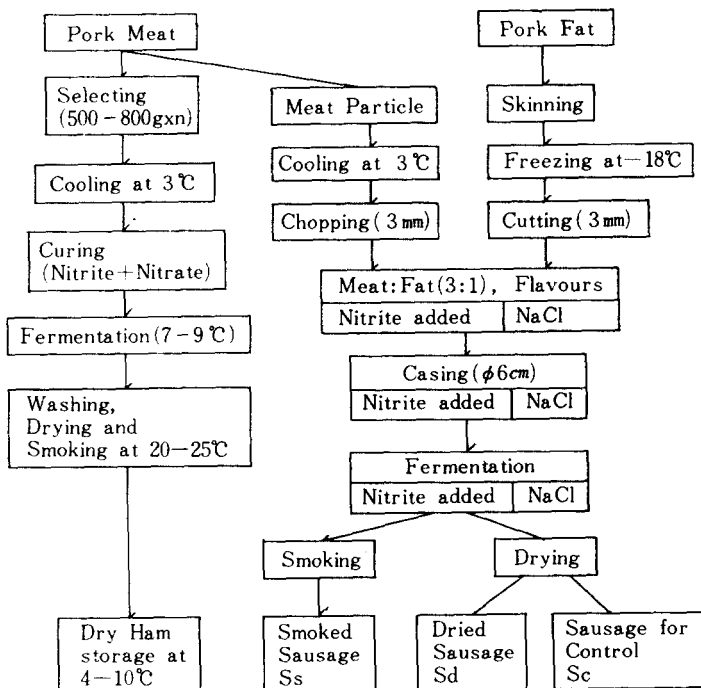


Fig. 1. Design of meat processing

Table 1. Ingredients and conditions of the sausage mixture and ham preparation

Sample Ingredients	Dry sausage			Dry ham
	Sc	Sd	Ss	
Pork meat (ham)	70	70	70	100
Fat (lard)	30	30	30	-
Salt (NaCl)	2.1	2.1	2.1	3
Nitrite (NaNO ₂)	-	13*	13*	18*
Nitrate (KNO ₃)	-	172*	172*	246
Sugar	0.4	0.4	0.4	0.4
Pepper	0.2	0.2	0.2	0.2
Raw Ginger	0.5	0.5	0.5	0.5
Raw Garlic	1.0	1.0	1.0	1.0
Smoking (24~28°C)	-	-	+ (8Hr) after 2 week	+ (3days) after 3 week
Drying	+	+	+	+
Optic estimation of product quality	not good	not good	good	good

* : ppm, + : added, - : not added

Table 2. Chemical compositions and some chemical value of sausage mixture

Moisture (%)	Protein (%)	Fat (%)	Acid value	Iodine value	Peroxide value	TBA value
53.9	13.6	30.1	0.497	61.59	0.861	0.288

다 regression coefficient를 구하고 이를 根據로 nitrite의 含量을 換算하였다.

NaCl의 定量¹⁰⁾

Mohr의 方法에 依해 前處理한 水溶液의 chloride ion을 中性液에서 potassium chromate를 indicator로 하여 0.1N AgNO₃로서 滴定換算하였다.

脂肪酸敗의 측정

Chloroform:methanol(2:1) solvent mixture로 抽出

한¹¹⁾ 試料脂肪의 酸敗는 peroxide value와 thiobarbituric acid value로서 測定하였다. peroxide value는 wheeler¹²⁾의 方法을 약간 수정하여 1kg의 油脂에 含有된 過酸化物的 milliequivalent를 POV로 하였다. TBA 價는 Sidwell¹³⁾과 Turner¹⁴⁾ 등의 方法에 依해 行하였다.

官能檢査

家庭에서 손쉽게 製造할 수 있는 dry ham은 生疎한 食品이므로, 男女大學生 35名을 임의로 扞하여 嗜好度를 調査하였다. 檢査에 使用된 dry ham은 8월에 製造하여 熟成, 熏煙 및 貯藏期日이 50日이 經過된 完成製品으로 某 hotel의 butcher가 鑑定하여 正常品質로 判定한 것이었다. 그러나 乾燥와 貯藏期間 동안의 脫水로 因해 NaCl 含量이 증가(8%)하여 짠 편이었다. Ham은 1~1.5mm 두께로 機械에 저며서 一部는 그대로, 나머지는 食糧에 margarine을 바른 후 그 위에 얹어서 午後 4時頃 맛보게 하였다.

結果 및 考察

製造된 試料 sausage (Sc, Sd, Ss)와 dry ham에 있어서 nitrite 含量의 變化는 Table 3.과 같다.

本 實驗에서 使用된 試料의 製品完成日을 製造後 50日로 볼 때, 35日과 50日後의 nitrite 殘存量은 Sc가 5와 3ppm, Sd가 36과 37ppm, Ss가 54와 43ppm이다. 또한 18ppm의 nitrite가 첨가된 dry ham은 67과 42ppm이었다. 이와 같은 結果는 nitrite 殘存量이 첨가된 nitrite의 量보다는 nitrate를 포함한 全體量에 상觀되는 것으로 보인다.

Newberg¹⁵⁾와 MacDonald等¹⁶⁾은 nitrite의 抗酸化效果는 酸化促進劑로서 作用하는 生肉의 heme成分을 nitrosomyoglobin으로 變형 고착시키기 때문인 것 같다고 報告하고 있다. 또한 生育은 cytochrome C의 存在로 加熱한 肉製品보다 그 酸敗가 지연되기도 한다.

Table 3. Variations of nitrite contents of the sausage mixture and ham samples with time in days during the storage period*

Sample Day	5	10	20	35	50	70
Sc		1.73±0.2	6.18±1.6	4.92±0.7	2.95**	2.28±0.9
Sd	30.80±0.1	48.20±1.8	38.75±1.5	36.44±1.4	36.92±0.2	36.10±0.01
Ss	-	58.04±2.0	66.86±1.7	53.66±1.8	43.31±0.9	31.10±0.5
Ham	21.32±0.3	11.83±2.4	65.78±6.1	67.04±1.1	42.55**	31.67±0.1

* Nitrite contents (ppm) were determined by Grau's method⁶⁾.

** Figures are mean values.

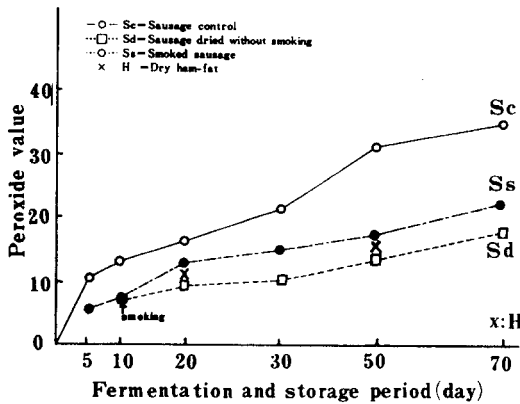


Fig. 2. Variation of peroxide values of the dried meat products with storage time in days

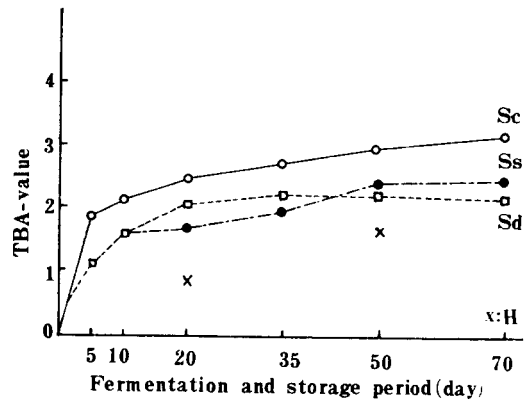


Fig. 3. Variations of thiobarbituric acid values of the dried meat products with storage time in days

本實驗에서 使用한 試料脂肪의 貯藏期日에 따르는 POV의 變化는 Fig. 2 와 같다. 以上の 實驗結果는 nitrite가 脂肪의 酸敗를 억제하는 抗酸化劑로 作用한다는 研究結果^{5,6)}와 일치한다. Grau¹³⁾는 POV에 依한 脂肪貯藏性 判定基準를 다음과 같이 定하였다. 즉 POV가 6~7일 경우, 그 肉製品의 貯藏性은 消失되기 始作하며, 8-10이면 酸敗直前이고 10以上이 되면 이미 酸敗過程에 들어 있음을 示唆한다고 報告 하였다. 이와 같은 Grau의 脂肪貯藏性판정기준을 참고로 하면, 本實驗結果는 nitrite를 添加하지 않은 Sc는 5日, Ss는 20日, 그리고 Sd는 50日에 그 貯藏性을 상실하는 것으로 나타난다. 그러나, 本實驗이 工業的 製品보다 家庭主婦들에 依한 家内製造品에 기초를 두었으므로, 도살장이나 家内手工程中の 雜菌의 오염을 피할 수 없기 때문에 製造初期의 酸敗値가 높게 나타난 것은 當然하게 보아질 수도 있다. 따라서 製造初期보다 熟成과 貯藏過程中的 酸敗가 더 문제시된다고 본다.

24~28°C에서 8時間 熏연한 Ss가 그대로 乾燥된 Sd보다 POV가 높게 나타났으나, 이것은 熏연時 溫度의 영향을 받아 상승한 것으로 보이며 20日以後의 POV 상승율은 Sd와 같았다. 한편 맛과 肉眼으로 감정할 때, Ss는 Sd보다 오히려 좋았으며 50日까지도 酸敗臭를 나타내지 않고 좋은 品質을 유지하고 있었다. Ham의 경우 그 貯藏性은 널리 공인되어 있으며, 脂肪을 많이 함유하지 않기 때문에 部分的으로 脂肪을 채취하여 實驗한 結果는 일관성이 없어 보이지만 ham의 長期貯藏性은 인정되는 것으로 보인다.

Fig. 3은 貯藏期日에 따르는 TBA値의 측정結果를 도해한 것이다. TBA値는 여러가지 문제點에도 불구하고, 一般的으로 肉製品의 脂肪酸敗測定에 適當하다고 알려져 있으며, 그 測定結果는 관능검사와 相關性이 있

다고 報告되고 있다. TBA値의 測定結果를 보면 nitrite를 添加하지 않은 Sc는 POV에서와 마찬가지로 製造 5日後 벌써 2μg/g의 TBA値를 나타내며 Sd와 현저한 差異를 보이고 있다. 그러나 10日以後 Sc의 TBA 値 상승세는 완화된 0.2μg/g/week로 나타나고 있다. 熏연한 Ss는 肉眼으로 보기에는 그 品質이 Sc보다는 현저하게, Sd보다는 약간 양호하다고 判定되었으나 Sd와 별 差異없는 TBA値를 나타내었다. Ham은 POV 에서와 마찬가지로 dry sausage보다 容易한 貯藏性을 나타내었다.

Newberg¹⁴⁾등과 Zipser¹⁵⁾등은 TBA値는 raw meat가 cooked meat보다 낮으며, 그 검출량의 폭도 크다고 報告하고 있다. MacDonald等^{6,17)}은 200ppm 첨가된 nitrite는 500ppm 첨가된 nitrite와 큰 差別 보이지 않고 製造 14日後 ham의 TBA値를 0.7 정도로 나타내, salt만 첨가한 ham의 2.0보다 훨씬 낮은 TBA値를 나타냈다고 報告하고 있다. 이것은 nitrite의 適當量 添加가 抗酸化劑 BHT나 citric acid보다 유의성있는 抗酸化成果를 나타냄을 示唆하는 것이다. Grau¹³⁾는 NaCl의 含量이 높고 水分含量이 낮을 경우, 肉脂肪의 酸敗는 促進되지만, nitrate가 첨가되는 경우에는 NaCl의 酸化促進作用은 弱해진다고 報告하고 있다. 本 實驗結果에서도 nitrite의 抗酸化效果가 確認되기는 하였으나, 예상보다 酸敗가 빨라 dry sausage에 있어서는 製造後 4~5週間の 貯藏이 可能한 것으로 보인다. Ham의 경우에도 많은 研究者들의 報告와 같이 nitrite 塩藏으로 dry sausage보다 長期間貯藏이 可能한 것을 입증해 주고 있다.

Fig. 4는 正常的 熟成過程을 관찰하기 위하여 NaCl含量 변화와 Ham의 重量감소를 조사한 것이다. NaCl이

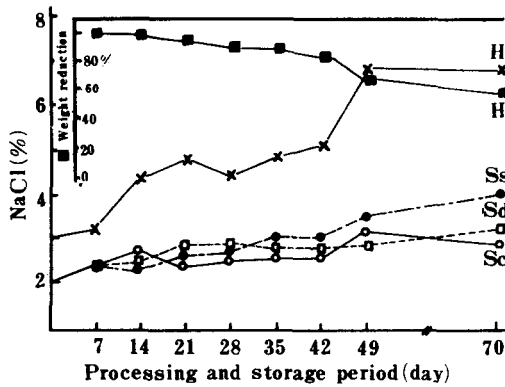


Fig. 4. Change of NaCl contents and weight reduction in dry meat products during the processing and storage periods

漸次的으로 고르게上昇한 Ss가 Sc나 Sd보다 그品質이 좋았고 맛도 있었으며, 外皮나 中心部가 고르게 乾燥되어 sausage 内容이 氣空없이 잘 엉켜 곱게 절단되었다. Sd는 製造 21일까지는 品質이 良好하였으나 35日에는 中心部에 거무스레한 斑点이 形成되었다. Sd의 NaCl 含量은 3주까지는 증가되었으나 그후 42日째까지 다시 낮은 값을 나타내었으며, 이것은 熟成乾燥過程에서의 急速한 初期乾燥가 dry sausage 表面을 硬質化시켜 中心部位의 水分擴散을 妨害하므로 초래된 것으로 보인다. 또한 Grau⁽¹⁵⁾는 sausage의 calibre optimum을 4.5~5.5cm로 報告하였는데 이에 比하여 本實驗의 Calibre는 6.5cm로 너무 커서 알맞은 air condition을 조성해 주지 못한데 기인하는 것 같다. Sc는 肉眼으로 관찰했을 때, nitrite를 添加하지 않았음에도 불구하고 赤褐色이 잘 되었으나, 35日後부터 表面에 흰 色の 곰팡이가 生育하기 始作하고 酸敗臭가 나타났다. Ham의 경우에는 塩漬後 洗滌時 및 熟成庫(10~12℃)에서 乾燥를 위해 冷藏庫(4~7℃)로 移動時의 溫度와 湿度의 變化가 NaCl 含量變化에 그대로 反映되었고 ham의 重量 감소와 NaCl 含量사이의 相關係數는 0.85로 나타났다. 상관계수가 1에 가까울수록 건조過程이 양호했을 것이므로 NaCl 含量검사를 통한 製品의 control이 可能한 것으로 본다. 一般的으로 生乾燥食品의 重量 감소율은 脂肪의 含量과 乾燥處理方法 및 條件에 좌우된다. 乾燥速度는 0.1%/m를 최저으로 간주하고 있으며, 이보다 빠른 경우에는 Sd와 같은 검은 斑点의 不良品을 만들게 되고 너무 느리면 表面에 粘液이 形成되어 곰팡이 生育의 위험이 있다. Dry sausage의 경우에는 肉 含量이 높을수록 그 重量의 감소가 製造, 熟成 및 乾燥過程을 통해 40%까지 감소한다고 한다.

Table 4. Acceptability of dry ham flavor by some students in Korea

Taste	Slice of ham with bread		Slice of ham		Utility	
	Persons	%	Persons	%	May be	Persons %
Very good	1	3	-	-	Good for a mealside-dish	6 17
Good	10	29	5	14	Taken with bread	7 20
Possible to eat	15	34	13	37	Taken with wine	21 60
Bad	5	14	10	29	-	1 3
Very bad	4	11	7	20	-	-

아직은 생소한, 이러한 生乾燥肉製品의 맛이 어떻게 느껴지는가 알아보기 위해 調査한 結果는 Table 4와 같다. 男女大學生 35名中 66%가 ham을 “먹을만 하다”와 “맛이 없다”는 答답하지 않은 對答을 하였다. 또한 빵에 얹어 먹는 食事代用이 아닌 “술안주”에 좋겠다는 答이 60%나 되어, Dry ham이 肉脯와 같은 인상을 주고 있으며 그 독특한 맛에 익숙하지 않음을 보여 주고 있다.

要 約

豚肉을 原料로 하여 家内製造한 dry sausage와 dry ham의 貯藏性을 脂肪의 酸敗로서 測定하고 nitrite의 擴酸化效果를 調査하였다. 또한 dry ham에 對한 嗜好度 調査를 하였다.

그 結果는 다음과 같다.

1. 主로 脂肪의 酸敗에 기인하는 dry sausage와 dry ham의 貯藏性은, POV 10을 기준치로 하였을때 dry sausage는 35日 정도, dry ham은 50日 以內에 그 貯藏性이 喪失된다고 보인다.

2. 乾燥肉製品의 NaCl 含量變化는 加工肉의 熟成過程을 그대로 反映하며, dry ham의 重量 감소와의 상관계수는 0.85였다.

3. 大學生 35名을 對象으로 한 ham의 嗜好度는 “먹을만 하다”거나 “맛없다”는 편이 66%나 되며, “술안주”로 좋겠다는 편이 60%로서 dry ham의 食生活 참여는 아직 힘든 것 같다.

사 의

本연구는 山학재단의 후원으로 이루어졌으므로 심심한 사의를 표합니다.

文 獻

1. 大韓民國水産部：農林統計年報. p. 110(1980)
2. Eskeland, B. and Nordal J. : *J. Food Sci.*, **45**, 1153(1980)
3. Coretti, K. : *D. Fleischwirtschaft*, **54**, 170(1974)
4. Pezacki, W. : *D. Fleischwirtschaft*, **59**, 163 (1979)
5. Newburg, D. S. and Concon J.M. : *J. Food Sci.*, **45**, 1681(1980)
6. MacDonald, B., Grag, J. I. Kakuda Y. and Lee L. : *J. Food Sci.*, **45**, 893(1980)
7. Koch, H. : *Die Fabrikation feiner Fleish und Fleishwaren*
8. Grau, R. and Mirna A. : *Z. Analyst Chem.*, **158**, 182 (1957)
9. Lang, H. J. : *Untersuchung Methoden in der Konservenindustrie*, Paul Parley Verlag, p. 215 (1972)
10. Folch : *J. Biol. Chem.*, **226**, 495(1957)
11. Wheeler, D. H. : *DGF--Einheitmethoden-Abteilung, C-Fette VI 6a* Wissenschaft, Verlagsellschaft mbH Stuttgart (1961)
12. Sidwell, C. G. and Salwin, H. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603(1954)
13. Turner, E. W. and Mittarb : *Food Technol.*, **8**, 326 (1954)
14. Grau, R. : *Fleish und Fleischwaren*, Paul Parley Verlag(1969)
15. Tarladgis, B. G., Pearson, A. and Duganir, L. R. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 34(1962)
16. Zipser, M. W. and Watts, B. M. : *Food Technol.*, **15**, 445(1961)
17. MacDonald, B., Gray, J. I. and Gibbins : *J. Food Sci.*, **45**, 893(1980)
18. Grau, R. : *Rohwurstherstellung*, in *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. III, Tierische Lebensmittel S. 1124 Springer-Verlag Berlin, New York(1968)